

## บทที่ 10

### กฎวัฏภาคและสมดุลวัฏภาค

### THE PHASE RULE AND PHASE EQUILIBRIUM

ในการศึกษาการเปลี่ยนแปลงมวลของสารระหว่างส่วนเอกพันธ์ต่าง ๆ (homogeneous parts) ภายในระบบที่สารไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกันนั้น จะอาศัยกฎวัฏภาค (The Phase Rule) มาพิจารณาเปลี่ยนแปลงดังกล่าว ในตอนต้นจะพิจารณานิยามของเทอมต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องเสียก่อน เช่น วัฏภาค (phase) ส่วนประกอบ (component) และองศาของควมอิสระ (degree of freedom)

**วัฏภาค** หมายถึง ส่วนใดส่วนหนึ่งของระบบหรือทุก ๆ ส่วนของระบบที่มีขอบเขตที่แน่นอน มีองค์ประกอบทางเคมี (chemical composition) และสภาวะกายภาพ (physical state) ที่สม่ำเสมอโดยตลอด เช่น สารละลายของน้ำกับเอธิลแอลกอฮอล์ จะถือว่าระบบมีวัฏภาคเดียว แต่ถ้าระบบประกอบด้วยน้ำกับเบนซีนผสมกันอยู่ ระบบจะมี 2 วัฏภาค คือวัฏภาคของน้ำกับวัฏภาคของเบนซีน เป็นต้น

**ส่วนประกอบ** หมายถึง จำนวนที่น้อยที่สุดของสารเคมีต่าง ๆ ที่เป็นอิสระต่อกัน (independent chemical species) ที่ใช้ระบุองค์ประกอบของแต่ละวัฏภาคที่มีอยู่ในระบบ เช่น วัฏภาคที่ประกอบด้วยสารบริสุทธิ์ จะมีส่วนประกอบเดียว แต่ถ้าวัฏภาคประกอบด้วยน้ำและเอธิลแอลกอฮอล์ผสมกันอยู่แล้ว ระบบจะมีส่วนประกอบเท่ากับสอง จากตัวอย่างดังกล่าวเห็นได้ว่า จำนวนส่วนประกอบจะเท่ากับจำนวนสารเคมีทั้งหมดที่มีอยู่ในวัฏภาค โดยสารเคมีที่อยู่ในวัฏภาคไม่ทำปฏิกิริยาเคมีต่อกัน

**องศาของควมอิสระ** หมายถึง จำนวนตัวแปรอินเทนซีฟ (intensive variables) ที่น้อยที่สุดเพื่อใช้ระบุสภาวะของวัฏภาคในระบบ ตัวแปรอินเทนซีฟที่กล่าวถึงนี้ได้แก่ ความดัน อุณหภูมิและความเข้มข้น

#### 10.1 เงื่อนไขของสมดุลระหว่างวัฏภาค (Condition for Equilibrium Between Phases)

การพิจารณาเงื่อนไขทางเทอร์โมไดนามิกส์สำหรับสมดุลระหว่างวัฏภาคต่าง ๆ ในระบบโดดเดี่ยว เช่นพิจารณาระบบของสารบริสุทธิ์ที่มี 2 วัฏภาค คือ  $\alpha$  และ  $\beta$  โดยจะแยกประเภทของสมดุลที่จะพิจารณาดังนี้

\* ระบบโดดเดี่ยว หมายถึง ระบบที่ไม่มีการแลกเปลี่ยนทั้งพลังงานและสสารกับสิ่งแวดล้อม

**สมดุลความร้อน (thermal equilibrium)** จะพิจารณาได้จากการถ่ายเทความร้อนจำนวนน้อย ๆ ที่ผันกลับได้จากวัฏภาค  $\alpha$  ไปยัง  $\beta$  จนกระทั่งไม่มีการถ่ายเทความร้อนระหว่างวัฏภาคทั้งสอง นั่นคือวัฏภาคทั้งสอง (ระบบ) อยู่ในสภาวะสมดุลความร้อน ซึ่งเอนโทรปีของระบบจะไม่มีการเปลี่ยนแปลง (เท่ากับศูนย์)

$$dS = 0$$

$$\text{หรือ } dS_\alpha + dS_\beta = 0 \quad \dots\dots\dots(10.1)$$

เมื่อ  $S_\alpha$  และ  $S_\beta$  คือ เอนโทรปีของสารในวัฏภาค  $\alpha$  และ  $\beta$  ตามลำดับ

เนื่องจากการถ่ายเทความร้อนเป็นแบบผันกลับได้และ  $dS = dq_{rev}/T$  เมื่อแทนค่าในสมการ (10.1)

$$\therefore -dq_{rev}/T_\alpha + dq_{rev}/T_\beta = 0 \quad \dots\dots\dots(10.2)$$

จัดเรียงสมการใหม่ จะได้ผลลัพธ์คือ

$$T_\alpha = T_\beta \quad \dots\dots\dots(10.3)$$

สมการ (10.3) เป็นเงื่อนไขของสมดุลความร้อน ซึ่งปริมาณความร้อนที่วัฏภาค  $\alpha$  ให้จะเท่ากับปริมาณความร้อนที่วัฏภาค  $\beta$  รับเข้ามา

**สมดุลกล (mechanical equilibrium)** พิจารณาได้จากการเพิ่มปริมาตรของวัฏภาค  $\alpha$  ที่เล็กน้อย ซึ่งจะเท่ากับปริมาตรของวัฏภาค  $\beta$  ที่ลดลง ถ้าระบบอยู่ภายใต้สภาวะอุณหภูมิต่ำและปริมาตรคงที่แล้ว เราจะได้ความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระคือ

$$dA = 0$$

$$\text{หรือ } dA_\alpha + dA_\beta = 0 \quad \dots\dots\dots(10.4)$$

$$\text{เนื่องจาก } dA = -SdT - PdV$$

ที่อุณหภูมิต่ำ

$$dA = -PdV$$

เมื่อแทนในสมการ (10.4) จะได้สมการใหม่คือ

$$-P_\alpha dV_\alpha - P_\beta dV_\beta = 0 \quad \dots\dots\dots(10.5)$$

$$\text{เนื่องจาก } dV_\alpha = -dV_\beta$$

$$\therefore P_\alpha = P_\beta \quad \dots\dots\dots(10.6)$$

สมการ (10.6) นี้ จะเป็นเงื่อนไขของสมดุลกล ซึ่งปริมาตรที่เพิ่มขึ้นของวัฏภาค  $\alpha$  จะเท่ากับปริมาตรที่ลดลงของวัฏภาค  $\beta$  แต่ปริมาตรของระบบไม่มีการเปลี่ยนแปลง

นอกเหนือจากที่กล่าวมา ถ้าหากระบบอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันคงที่ จะได้เงื่อนไขของสมดุล โดยพิจารณาจากการถ่ายเทมวลของสารจากวัฏภาค  $\alpha$  ไปยัง  $\beta$  ที่สมดุลจะได้รับความสัมพันธ์ของพลังงานอิสระคือ

$$\begin{aligned} dG &= 0 \\ \text{หรือ} \quad dG_\alpha + dG_\beta &= 0 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(10.7)$$

$$\begin{aligned} \text{เนื่องจาก} \quad dG_i &= \mu_i dn_i \\ \therefore -\mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta &= 0 \\ \text{เนื่องจาก} \quad dn_\alpha &= dn_\beta \\ \therefore \mu_\alpha &= \mu_\beta \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(10.8)$$

สมการ (10.8) เป็นเงื่อนไขทั่ว ๆ ไปสำหรับสมดุล เมื่อวัฏภาค  $\alpha$  สูญเสียมวลของสารไปเท่าใด วัฏภาค  $\beta$  ก็รับเข้ามาเท่านั้น เพื่อให้มวลของระบบคงที่ และที่สมดุลจะได้ว่า ศักย์เคมีของแต่ละส่วนประกอบจะมีค่าเท่ากันตลอดทั้งระบบ

หากวัฏภาค  $\alpha$  และ  $\beta$  ไม่อยู่ในสภาวะสมดุลแล้ว ระบบจะมีการถ่ายเทมวลที่ละน้อยจากวัฏภาค  $\alpha$  ไปยัง  $\beta$  เพื่อเข้าสู่สภาวะสมดุลภายใต้อุณหภูมิและความดันคงที่ และจะได้รับการเปลี่ยนแปลงของพลังงานอิสระคือ

$$\begin{aligned} dG &< 0 \\ \text{หรือ} \quad dG_\alpha + dG_\beta &< 0 \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(10.9)$$

$$\begin{aligned} \mu_\alpha dn_\alpha + \mu_\beta dn_\beta &< 0 \\ \text{เนื่องจาก} \quad dn_\alpha &= dn_\beta \\ \therefore \mu_\alpha &> \mu_\beta \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(10.10)$$

จากสมการ (10.10) จะพบว่าแนวโน้มของสารที่จะถ่ายเทมวลได้เอง จะต้องถ่ายเทมวลจากวัฏภาคที่มีศักย์เคมีสูงไปยังวัฏภาคที่มีศักย์เคมีต่ำกว่า

## 10.2 กฎวัฏภาค (The Phase Rule)

ในปี 1878 ศาสตราจารย์ เจ.ดับบลิว กิบบส์ ได้ศึกษาสมดุลระหว่างวัฏภาคในระบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous system) และได้เสนอ “กฎวัฏภาค” ซึ่งสามารถเขียนในรูปสมการได้คือ

$$F = C - P + 2 \quad \dots\dots\dots(10.11)$$

เมื่อ F คือ องศาของความอิสระ  
 C คือ ส่วนประกอบ  
 P คือ วัฏภาค

สำหรับตัวเลข “2” แสดงถึงตัวแปรอินเทนซีฟ 2 ตัว คืออุณหภูมิและความดัน

พิจารณาที่มาของกฎวัฏภาค (สมการ (10.11)) โดยเริ่มที่คำว่า องศาของความอิสระ ซึ่งเท่ากับจำนวนตัวแปรอินเทนซีฟทั้งหมด เพื่อระบุสภาวะของระบบ ลบด้วยจำนวนสมการที่มีความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรต่าง ๆ

ถ้าระบบประกอบด้วย P วัฏภาคคือ  $\alpha, \beta, \gamma, \dots, P$  และในแต่ละวัฏภาคมีส่วนประกอบเท่ากับ C คือ 1, 2, 3,  $\dots, C$  ที่สมดุลจะได้รับความสัมพันธ์ของระบบดังนี้

$$\begin{array}{llll} \text{อุณหภูมิ :} & T_\alpha = T_\beta = T_\gamma = & \dots\dots\dots & T_p \\ \text{ความดัน :} & P_\alpha = P_\beta = P_\gamma = & \dots\dots\dots & P_p \\ \text{ส่วนประกอบ 1 :} & \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = & \dots\dots\dots & \mu_1^p \\ \text{ส่วนประกอบ 2 :} & \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = & \dots\dots\dots & \mu_2^p \\ & \vdots & & \\ & \mu_c^\alpha = \mu_c^\beta = \mu_c^\gamma = & \dots\dots\dots & \mu_c^p \end{array}$$

จากเงื่อนไขของสมดุล เราสามารถสรุปจำนวนตัวแปรและสมการที่เกี่ยวข้องได้ในตาราง (10.1) และตาราง (10.2)

ตารางที่ (10.1)

ชนิดของตัวแปร	จำนวนตัวแปร
1. อุณหภูมิ	1
2. ความดัน	1
3. ความเข้มข้น (เศษส่วนโมล) ของส่วนประกอบในแต่ละวัฏภาค จะมีจำนวนเศษส่วนโมลของส่วนประกอบเท่ากับ C เพื่อระบุสำหรับ 1 วัฏภาค แต่ระบบประกอบด้วย P วัฏภาค จะได้เศษส่วนโมลของส่วนประกอบในระบบเท่ากับ PC	PC
ดังนั้นจำนวนตัวแปรทั้งหมด	PC + 2

ตารางที่ (10.2)

ชนิดของสมการ	จำนวนสมการ
1. ในแต่ละวัฏภาคจะมีความสัมพันธ์ระหว่างเศษส่วนโมลดังนี้ $x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_c = 1$ เนื่องจาก ระบบมี P วัฏภาค เพราะฉะนั้นจำนวนสมการเท่ากับ P	P
2. เงื่อนไขของสมดุล สำหรับส่วนประกอบแต่ละตัวจะมีศักยเคมีเท่ากันหมดในทุกวัฏภาค (P วัฏภาค) จำนวนสมการที่เกี่ยวข้องกับศักยเคมีเท่ากับ P - 1 แต่ระบบมีส่วนประกอบเท่ากับ C เพราะฉะนั้นจะได้จำนวนสมการเท่ากับ C(P - 1) ดังนั้นจำนวนสมการทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับตัวแปร	C(P - 1) P + C(P - 1)

จากตาราง (10.1) และ (10.2) สามารถนำมาหากฎวัฏภาคได้คือ  
 องศาของความอิสระ = จำนวนตัวแปรทั้งหมด - จำนวนสมการทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับตัวแปร  

$$= PC + 2 - (P + C(P - 1))$$
  

$$\therefore F = C - P + 2$$

### 10.3 แผนภาพวัฏภาคสำหรับส่วนประกอบเดียว

#### (Phase Diagram for One- Component)

ในระบบที่มีส่วนประกอบเดียว ได้แก่สารบริสุทธิ์ เช่น น้ำบริสุทธิ์จะมีองศาของความอิสระดังนี้

จากกฎวัฏภาค

$$F = C - P + 2$$

เนื่องจากระบบมีส่วนประกอบเดียว (น้ำบริสุทธิ์) จะได้ C = 1

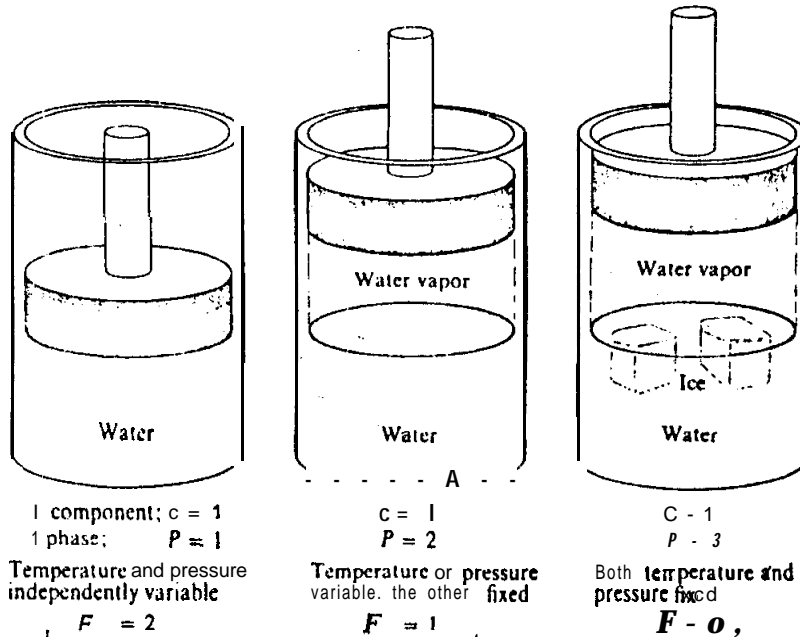
$$\therefore F = 3 - P \quad \dots\dots\dots(10.12)$$

จากสมการ (10.12) จะแยกพิจารณาจำนวนวัฏภาคที่จะมีได้ในระบบคือ

พิจารณาระบบที่มีหนึ่งวัฏภาค (P = 1) เช่น น้ำอยู่ในสถานะของเหลวเพียงอย่างเดียว จะได้ F = 2 (bivariant system) แสดงว่าระบบต้องการตัวแปรอินเทนซีฟ 2 ตัว เพื่อใช้ระบุสถานะของระบบ ซึ่งหมายถึงความดันและอุณหภูมิ

ถ้าระบบมี 2 วัฏภาค ( $P = 2$ ) เช่น น้ำและไอน้ำอยู่ในสภาวะสมดุล จะได้  $F = 1$  (univariant system) ซึ่งจะต้องใช้ตัวแปรอินเทนซีฟเพียงตัวเดียว ก็พอที่จะบอกสภาวะของระบบได้ เนื่องจากความดันไออิ่มตัวจะมีค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น เพราะฉะนั้น ถ้าเลือกความดันหรืออุณหภูมิเป็นตัวแปรแล้ว ตัวแปรอีกตัวจะถูกกำหนดตามไปด้วย

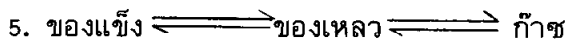
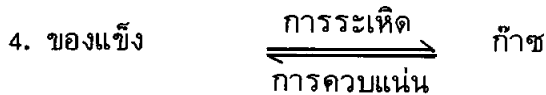
แต่ถ้าระบบมี 3 วัฏภาคที่อยู่สมดุลกัน ( $P = 3$ ) เช่น น้ำแข็ง น้ำและไอน้ำ จะได้  $F = 0$  (invariant system) ในกรณีนี้ ระบบจะไม่มีองศาของควมอิสระ เนื่องจากน้ำทั้งสามสถานะอยู่สมดุลกันได้ที่จุดทริเปิล (triple point) ของน้ำเท่านั้น



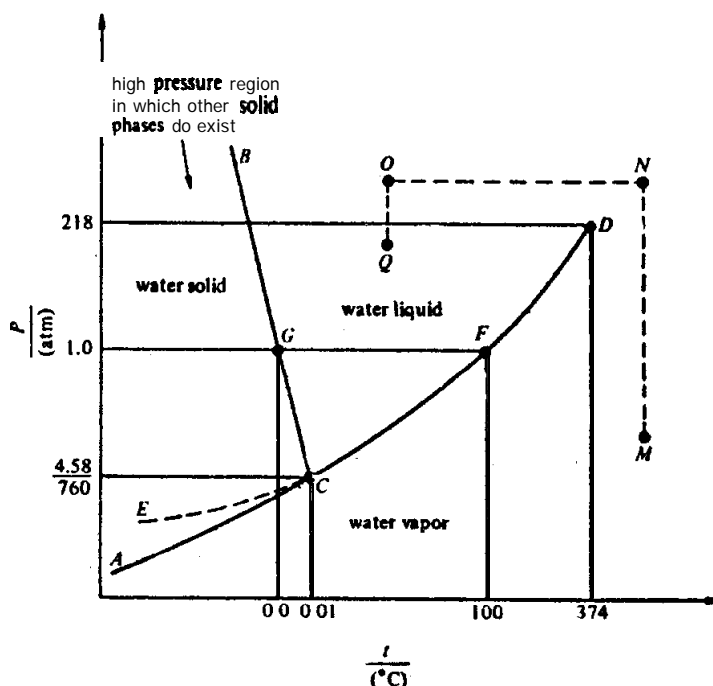
รูปที่ (10.1) แสดงกฎวัฏภาคสำหรับระบบที่มีส่วนประกอบเท่ากับหนึ่ง

ในระบบที่มีส่วนประกอบเท่ากับหนึ่ง (สารบริสุทธิ์) อาจจะมีสมดุลระหว่างวัฏภาคต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

1. ของแข็ง  $\xrightleftharpoons[\text{การแข็งตัว}]{\text{การหลอมเหลว}}$  ของเหลว
2. ของแข็ง ( $\alpha$ )  $\xrightleftharpoons[\text{ในวัฏภาคของแข็ง}]{\text{การเปลี่ยนรูปแบบ}}$  ของแข็ง ( $\beta$ )
3. ของเหลว  $\xrightleftharpoons[\text{การควบแน่น}]{\text{การระเหย}}$  ก๊าซ



เนื่องจากสภาวะสมดุลระหว่างวัฏภาคใด ๆ จะขึ้นอยู่กับความดันและอุณหภูมิ เมื่อรวมสภาวะสมดุลของแข็ง-ของเหลว, ของเหลว-ก๊าซและของแข็ง-ก๊าซไว้ในแผนภาพอันเดียวกัน เราจะได้แผนภาพวัฏภาคของสารบริสุทธิ์ ซึ่งสารแต่ละชนิดจะมีแผนภาพวัฏภาคไม่เหมือนกันและจะได้จากการทดลองเท่านั้น เช่น พิจารณาแผนภาพวัฏภาคของน้ำในรูป (10.2)



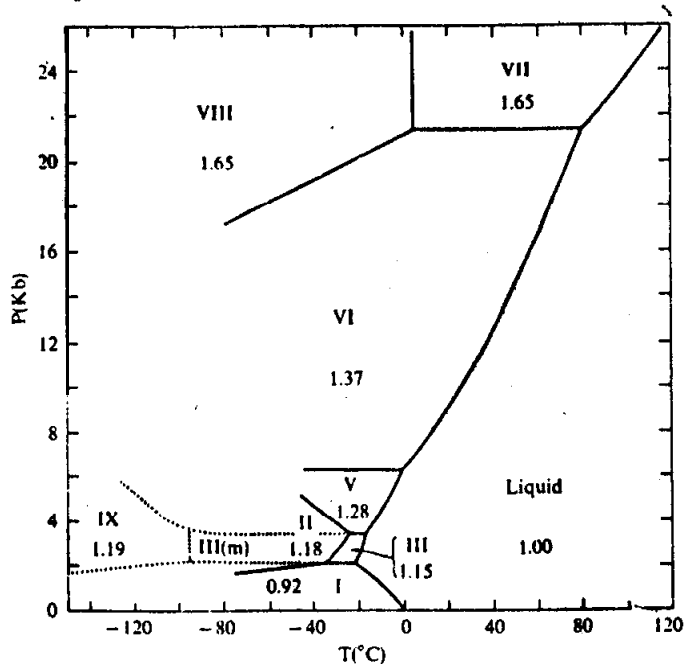
รูปที่ (10.2) แผนภาพวัฏภาคของน้ำ (ไม่ระบุมาตราส่วน)

จากรูป (10.2) แผนภาพจะแบ่งออกเป็น 3 วัฏภาคคือ ของแข็ง ของเหลวและก๊าซ ซึ่งมีเส้นสมดุล AC (เส้นโค้งการระเหิด) แบ่งระหว่างวัฏภาคของแข็งกับก๊าซ เส้นสมดุล BC (เส้นโค้งการหลอมเหลวหรือเส้นโค้งการแข็งตัว) จะแบ่งวัฏภาคที่เป็นของแข็งและของเหลว ส่วนเส้นสมดุล CD (เส้นโค้งการระเหย) จะแบ่งวัฏภาคระหว่างของเหลวกับก๊าซ สำหรับจุด D คือ จุดวิกฤต (critical point) ของน้ำ ซึ่งเป็นจุดสิ้นสุดของเส้น CD ที่มีความดันวิกฤต ( $P_c$ ) เท่ากับ 218 บรรยากาศ และอุณหภูมิวิกฤต ( $T_c$ ) เท่ากับ 374°ซ

ทุก ๆ จุดบนเส้นสมดุลจะมี 2 วัฏภาคที่อยู่ในสภาวะสมดุลกัน และมีองศาของควมอิสระเท่ากับหนึ่ง เช่น จุด F คือ จุดเดือดของน้ำ ซึ่งตรงกับความดัน 1 บรรยากาศและอุณหภูมิ 100°ซ ที่ตำแหน่งนี้ น้ำและไอน้ำจะอยู่สมดุลกัน จากจุด F ถ้าเพิ่มความดันเพียงเล็กน้อย น้ำจะอยู่ในสถานะของเหลวเท่านั้น แต่ถ้าเปลี่ยนมาเพิ่มอุณหภูมิแทน น้ำจะอยู่ในสถานะที่เป็นก๊าซ (ไอน้ำ) เพียงอย่างเดียว ส่วนจุด C คือจุดทริเปิล (triple point) เป็นจุดที่น้ำในสถานะของแข็ง ของเหลวและก๊าซอยู่สมดุลกัน โดยมีอุณหภูมิเท่ากับ 0.01°ซ และความดัน 4.58 มม.ปรอท สำหรับเส้นปะ CE เป็นเส้นสมดุลกึ่งเสถียร (metastable equilibrium) ระหว่างน้ำเย็นยวดยิ่งกับไอน้ำ

โดยปกติการเปลี่ยนสถานะของสารจะผ่านเส้นสมดุลระหว่างวัฏภาค แต่ก็เป็นไปได้ที่สารเปลี่ยนสถานะโดยไม่ผ่านเส้นสมดุลดังกล่าว เช่น น้ำเปลี่ยนสถานะจากก๊าซไปเป็นของเหลว ซึ่งทำได้โดยการเพิ่มความดันของก๊าซที่จุด M ให้สูงขึ้นจนถึงจุด N ภายใต้อุณหภูมิกงที่ จากนั้นลดอุณหภูมิตั้งแต่ความดันคงที่จนถึงจุด O ต่อมาลดความดันที่อุณหภูมิกงที่อีกครั้งจนถึงจุด Q ซึ่งจุดนี้น้ำจะอยู่ในสถานะของเหลวเพียงอย่างเดียว

ถ้าหากเพิ่มความดันให้แก่ น้ำมาก ๆ เราจะพบว่า ตั้งแต่ความดัน 1000 บรรยากาศขึ้นไป น้ำแข็งสามารถทรงรูปอยู่ได้หลายแบบและมีความหนาแน่นแตกต่างกัน ดังแสดงในรูป (10.3) น้ำแข็งรูปแบบ I, III, V, VI และ VII โมเลกุลน้ำจะมีการจัดเรียงตัวไม่เป็นระเบียบ ส่วนน้ำแข็งรูป II, VIII และ IX จะมีการจัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบ นอกจากนี้ยังพบว่า น้ำแข็ง VII จะหลอมเหลวเป็นน้ำที่อุณหภูมิต่ำกว่า 100°ซ ที่ความดันมากกว่า 26,000 บรรยากาศ ปฏิกิริยาการันท์ของแข็งมีได้หลายรูปแบบเช่นนี้เรียกว่า โพลิมอร์ฟิซึม (polymorphism)



รูปที่ (10.3) แผนภาพวัฏภาคของน้ำที่ความดันสูงมาก ๆ โดยแสดงรูปแบบต่าง ๆ ของน้ำแข็ง



## 10.4 แผนภาพวัฏภาคสำหรับระบบที่มีสองส่วนประกอบ

### (Phase Diagram for Two-Component Systems)

ในระบบที่มีส่วนประกอบเท่ากับสอง จะมีองศาของควมอิสระดังนี้

จากกฎวัฏภาค  $F = C - P + 2$

เนื่องจาก  $C = 2$

$\therefore F = 4 - P$  .....(10.13)

จากสมการ (10.13) จะเห็นว่าจำนวนองศาของควมอิสระที่ระบบจะมีได้เท่าใด ขึ้นอยู่กับจำนวนวัฏภาคคือ

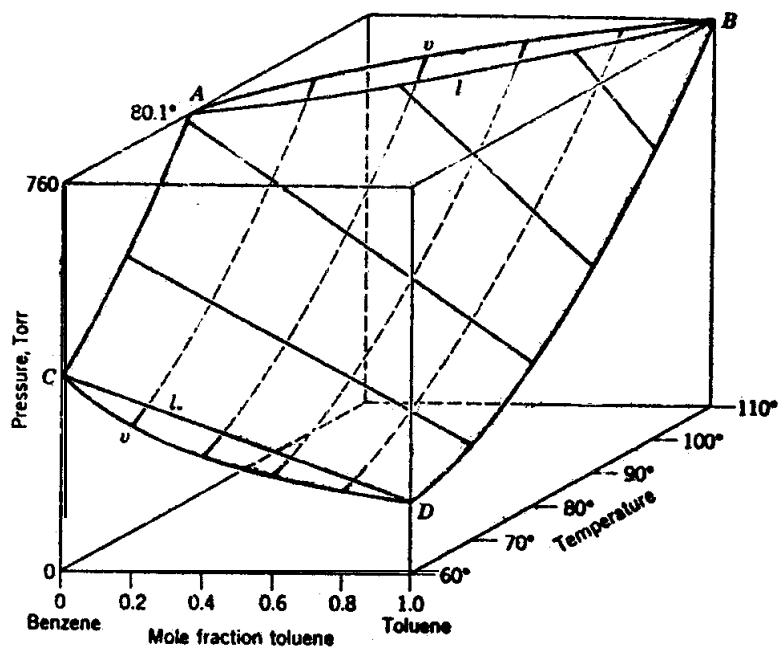
ถ้า  $P = 1$  จะได้  $F = 3$  (trivariant system)

$P = 2$  จะได้  $F = 2$  (bivariant system)

$P = 3$  จะได้  $F = 1$  (univariant system)

$P = 4$  จะได้  $F = 0$  (invariant system)

เนื่องจากระบบมีจำนวนองศาของควมอิสระได้สูงสุดเท่ากับ 3 ดังนั้นแผนภาพวัฏภาคที่แสดงจะต้องเป็น 3 มิติ โดยแกนทั้งสามจะระบุถึง ความดัน อุณหภูมิและองค์ประกอบ ดังรูป (10.4)



รูปที่ (10.4) แผนภาพวัฏภาค 3 มิติของระบบที่ประกอบด้วยเบนซีน-ทูลูอิน

เนื่องจากการเขียนแผนภาพแบบ 3 มิติ นั้น เขียนได้ยากและไม่สะดวกต่อการพิจารณา ดังนั้น เราจะเลือกพิจารณาแผนภาพแบบ 2 มิติแทน โดยกำหนดให้ตัวแปรตัวหนึ่งคงที่ ตัวอย่าง เช่น แผนภาพของความดันไอกับองค์ประกอบที่อุณหภูมิคงที่ หรือแผนภาพของอุณหภูมิกับองค์ประกอบที่ความดันคงที่

#### 10.4.1 สมดุลระหว่างของเหลว-ไอของสารละลาย (Liquid-Vapor Equilibria of Solution)

พิจารณาสารละลายทวิภาค (binary solution) ที่ส่วนประกอบทั้งสองระเหยได้ ถ้าความดันไอของสารละลายดังกล่าวมีพฤติกรรมตามกฎของราอูลท์ (สารละลายอุดมคติ) จะได้ความดันไอของแต่ละส่วนประกอบดังนี้

$$P_1 = x_1 P_1^\circ \quad \dots\dots\dots(10.14)$$

$$P_2 = x_2 P_2^\circ$$

เนื่องจาก  $x_1 + x_2 = 1$

$$\therefore P_2 = (1 - x_1) P_2^\circ \quad \dots\dots\dots(10.15)$$

เมื่อ  $P_1, P_2$  คือ ความดันไอของส่วนประกอบ 1 และ 2 เหนือสารละลาย

$P_1^\circ, P_2^\circ$  คือ ความดันไอของส่วนประกอบบริสุทธิ์ (สารบริสุทธิ์) 1 และ 2

$x_1, x_2$  คือ เศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 และ 2 ในวัฏภาคของเหลว

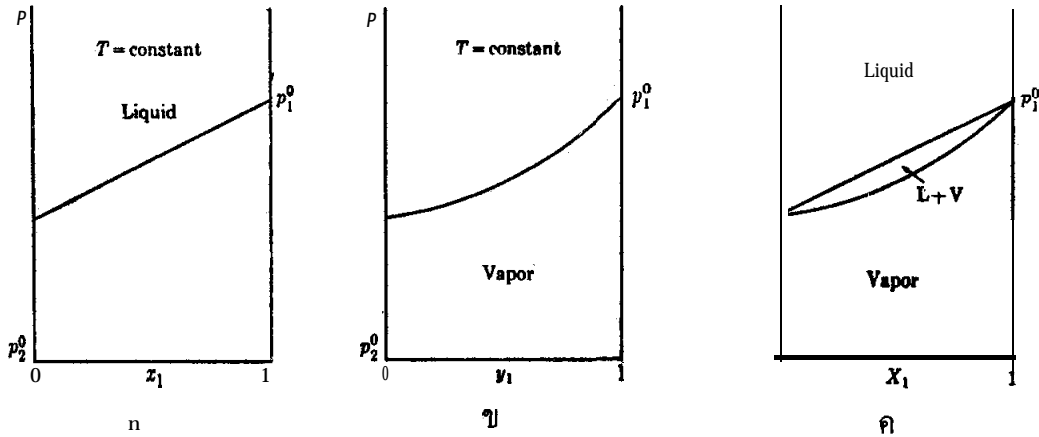
จากกฎดาลตัน จะได้ความดันไอรวมของสารละลาย ( $P$ ) คือ

$$P = P_1 + P_2$$

$$= x_1 P_1^\circ + (1 - x_2) P_2^\circ$$

$$\therefore P = P_2^\circ + (P_1^\circ - P_2^\circ) x_1 \quad \dots\dots\dots(10.16)$$

จากสมการ (10.16) จะแสดงความสัมพันธ์ของความดันไอรวมของสารละลาย ซึ่งจะแปรผันโดยตรงกับเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 ในของเหลว (สารละลาย) ดังรูป (10.5 ก) จะได้กราฟเส้นตรงและมีความชันเท่ากับ  $P_1^\circ - P_2^\circ$  ถ้า  $x_1 = 0$  จะได้  $P = P_2^\circ$  แต่ที่  $x_1 = 1$  จะได้  $P = P_1^\circ$



รูปที่ (10.5) แสดงกราฟระหว่างความดันไอกับองค์ประกอบ (เศษส่วนโมล) ของสารละลายทวิภาคที่อุณหภูมิคงที่

นอกเหนือจากที่กล่าวมา เรายังสามารถหาความดันไอรวมให้อยู่ในเทอมของเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 ที่อยู่ในสถานะไอ ( $y_1$ ) ได้ โดยอาศัยกฎความดันไอย่อยของดาลตันคือ

$$P_1 = y_1 P \quad \dots\dots\dots(10.17)$$

สำหรับส่วนประกอบ 2 จะได้ว่า

$$P_2 = y_2 P$$

เนื่องจาก  $y_1 + y_2 = 1$

$$\therefore P_2 = (1 - y_1) P \quad \dots\dots\dots(10.18)$$

เมื่อ  $y_1, y_2$  คือเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 และ 2 ในสถานะไอ

จากสมการ (10.17) เมื่อจัดเรียงสมการใหม่จะได้

$$y_1 = P_1 / P$$

เมื่อแทนค่า  $P_1$  และ  $P$  ด้วยสมการ (10.14) และ (10.16) ตามลำดับ จะได้ผลลัพธ์คือ

$$y_1 = \frac{x_1 P_1^\circ}{P_2^\circ + (P_1^\circ - P_2^\circ)x_1} \quad \dots\dots\dots(10.19)$$

จัดเรียงสมการใหม่

$$y_1 P_2^\circ + y_1 (P_1^\circ - P_2^\circ)x_1 = x_1 P_1^\circ$$

หรือ  $x_1 (P_1^\circ - y_1 (P_1^\circ - P_2^\circ)) = y_1 P_2^\circ$

$$\therefore x_1 = \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)} \quad \dots\dots\dots(10.20)$$

เมื่อแทนค่า  $x_1$  ในสมการ (10.16) ด้วยสมการ (10.20)

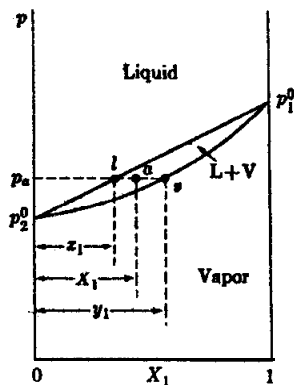
$$\begin{aligned} P &= P_2^0 + (P_1^0 - P_2^0) \left[ \frac{y_1 P_2^0}{P_1^0 + y_1(P_2^0 - P_1^0)} \right] \\ &= P_1^0 P_2^0 + P_2^0(P_2^0 - P_1^0)y_1 + y_1 P_1^0 P_2^0 - y_1(P_2^0)^2 / (P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)y_1) \\ \therefore P &= P_1^0 P_2^0 / (P_1^0 + (P_2^0 - P_1^0)y_1) \quad \dots\dots\dots(10.21) \end{aligned}$$

สมการ (10.21) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันไอรวมกับเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 ในสถานะที่เป็นไอ ( $y_1$ ) เมื่อนำมาเขียนเป็นกราฟ จะได้กราฟไม่ใช่เส้นตรงดังรูป (10.5 ข) ถ้า  $y_1 = 0$  จะได้  $P = P_2^0$  แต่ที่  $y_1 = 1$  จะได้  $P = P_1^0$

จากการรวมรูป (10.5 ก) และรูป (10.5 ข) จะได้แผนภาพวิภาคของสารละลายทวิภาคตามรูป (10.5 ค) ซึ่งจะแสดงถึงสารละลายทวิภาคในสภาวะที่เป็นของเหลวและไอ โดยที่เส้นกราฟบนคือเส้นของเหลว (liquid curve) และเหนือเส้นนี้ขึ้นไป สารละลายจะอยู่ในสภาวะของเหลวอย่างเดียว ส่วนเส้นกราฟล่างเรียกว่าเส้นไอ (vapor curve) และใต้เส้นนี้ลงมา สารละลายจะเป็นไอเท่านั้น ส่วนบริเวณที่อยู่ระหว่างเส้นทั้งสองนี้จะเป็นบริเวณที่ของเหลวและไอของสารละลายอยู่ร่วมกันในสภาวะสมดุล

#### 10.4.2 กฎลิเวอร์ (The Lever Rule)

พิจารณารูป (10.6) ที่จุด a ซึ่งอยู่ในบริเวณที่ของเหลวและไออยู่ร่วมกัน โดยมีเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 ในระบบเท่ากับ  $X_1$  ถ้าลากเส้นในแนวราบให้ผ่านจุด a คือเส้น  $lav$  ที่ความดันคงที่ ( $p_a$ ) และเรียกเส้นนี้ว่า ไทไลน์ (tie line) โดยที่จุด l จะบ่งถึงเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 ในสภาวะของเหลว ( $x_1$ ) ส่วนจุด v จะบอกค่าเศษส่วนโมลของส่วนประกอบ 1 ในสภาวะไอ ( $y_1$ )



รูปที่ (10.6) แผนภาพแสดงความดันไอ-องค์ประกอบของสารละลายทวิภาค

เราสามารถคำนวณจำนวนส่วนประกอบที่มีอยู่ในสภาวะของเหลวและไอได้ โดยอาศัยกฎเลิเวอร์ ซึ่งกำหนดให้ความยาวของเส้นระหว่างจุด  $a_1$  และ  $a_v$  เป็น  $(\bar{a}_1)$  และ  $(\bar{a}_v)$  พร้อมทั้งกำหนด  $n_{liq}$  และ  $n_{vap}$  เป็นจำนวนโมลทั้งหมดในของเหลวและไอตตามลำดับ

จากหลักการดุลของมวล (mass balance)

$$n = n_{liq} + n_{vap} \quad \dots\dots\dots(10.22)$$

เมื่อ  $n$  คือ จำนวนโมลทั้งหมดของระบบ

จากรูป (10.6) จะได้ความสัมพันธ์ของความยาวเส้นระหว่าง  $lv$  ดังนี้

$$(\bar{a}_1) = X_1 - x_1$$

$$\text{หรือ } (\bar{a}_1) = (n_1/n) - (n_1(liq)/n_{liq}) \quad \dots\dots\dots(10.23)$$

$$\text{และ } (\bar{a}_v) = y_1 - X_1$$

$$\text{หรือ } (\bar{a}_v) = (n_1(vap)/n_{vap}) - (n_1/n) \quad \dots\dots\dots(10.24)$$

คูณสมการ (10.23) ด้วย  $n_{liq}$  จะได้สมการคือ

$$n_{liq}(\bar{a}_1) = (n_1 n_{liq}/n) - n_1(liq) \quad \dots\dots\dots(10.25)$$

ถ้าคูณสมการ (10.24) ด้วย  $n_{vap}$  จะได้ผลลัพธ์

$$n_{vap}(\bar{a}_v) = n_1(vap) - (n_1 n_{vap}/n) \quad \dots\dots\dots(10.26)$$

สมการ (10.25) - สมการ (10.26) จะได้สมการใหม่ดังนี้

$$n_{liq}(\bar{a}_1) - n_{vap}(\bar{a}_v) = \frac{n_1}{n} (n_{liq} + n_{vap}) - (n_1(liq) + n_1(vap)) \quad \dots\dots\dots(10.27)$$

$$\text{เนื่องจาก } n = n_{liq} + n_{vap}$$

$$\begin{aligned} \therefore n_{liq}(\bar{a}_1) - n_{vap}(\bar{a}_v) &= n_1 - n_1 \\ &= 0 \end{aligned}$$

$$\text{หรือ } n_{liq}(\bar{a}_1) = n_{vap}(\bar{a}_v)$$

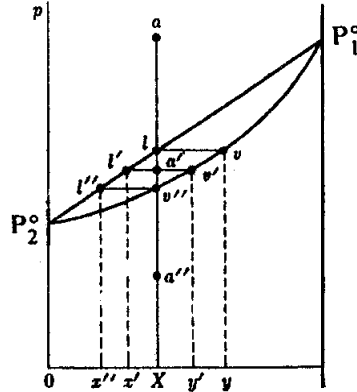
$$\therefore n_{liq}/n_{vap} = (\bar{a}_v)/(\bar{a}_1) \quad \dots\dots\dots(10.28)$$

เราเรียกสมการ (10.28) นี้ว่า “กฎเลิเวอร์” ซึ่งจุด  $a$  จะแสดงเศษส่วนโมลของส่วนประกอบในระบบที่ประกอบด้วยของเหลวและไอ ถ้าจุด  $a$  อยู่ใกล้เส้นไอ ( $P_2 v P_1$ ) ระยะ  $\bar{a}_v$  จะสั้น ทำให้

$n_{liq} \ll n_{vap}$  ซึ่งเป็นผลให้ระบบประกอบด้วยไอมากกว่าของเหลว ในทำนองเดียวกัน ถ้าจุด a อยู่ใกล้เส้นของเหลว ( $P_2 < P_1$ ) จะได้  $n_{vap} \ll n_{liq}$  ดังนั้นระบบจะประกอบด้วยของเหลวมากกว่าไอ

### 10.4.3 แผนภาพความดัน-องค์ประกอบ (Pressure-Composition Diagrams)

พิจารณาแผนภาพความดัน-องค์ประกอบที่อุณหภูมิคงที่ เมื่อระบบมีการเปลี่ยนความดันที่องค์ประกอบ (เศษส่วนโมล) ของระบบคงที่ ดังรูป (10.7)

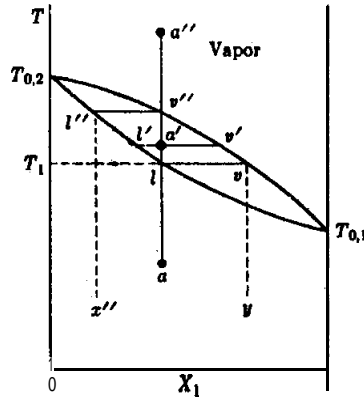


รูปที่ (10.7) แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของความดันที่อุณหภูมิคงที่

เริ่มพิจารณาที่จุด a ณ.จุดนี้ระบบจะอยู่ในสถานะของเหลวทั้งหมด และมีองค์ประกอบเท่ากับ X ถ้าลดความดันลงเรื่อย ๆ จนถึงจุด l ที่จุดนี้ของเหลวจะเริ่มกลายเป็นไอและมีองค์ประกอบเท่ากับ y โดยที่ของเหลวมีองค์ประกอบเท่ากับ X เมื่อลดความดันลงอีกจนถึงจุด a' ขณะที่ความดันลดลงจะทำให้องค์ประกอบในของเหลวเปลี่ยนไปตามแนวเส้น II' ส่วนองค์ประกอบในไอจะเปลี่ยนตามเส้น vv' เช่นที่จุด a' ระบบจะประกอบด้วยเศษส่วนโมลในของเหลวเท่ากับ x' และเศษส่วนโมลในไอเท่ากับ y' หากลดความดันต่อไปอีกจนถึงจุด v' ณ.จุดนี้ จะมีของเหลวหยดสุดท้ายปรากฏอยู่โดยมีเศษส่วนโมลเท่ากับ x'' (จุด l'') และไอจะมีเศษส่วนโมลเท่ากับ X (จุด v'') ถ้ายังลดความดันของระบบต่อไปอีกตามแนวเส้น v''a'' แล้ว ระบบจะอยู่ในสถานะไอเพียงอย่างเดียวและมีเศษส่วนโมลเท่ากับ X

### 10.4.4 แผนภาพอุณหภูมิ-องค์ประกอบ (Temperature-Composition Diagrams)

ที่สภาวะสมดุลระหว่างของเหลวกับไอของสารละลายทวิภาค ภายใต้ความดันคงที่ เมื่อนำข้อมูลมาเขียนกราฟระหว่างอุณหภูมิ (จุดเดือดของสารละลาย) กับองค์ประกอบของสารละลายอุดมคติ (ideal solution) จะได้กราฟดังรูป (10.8)



รูปที่ (10.8) แผนภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิที่ความดันคงที่

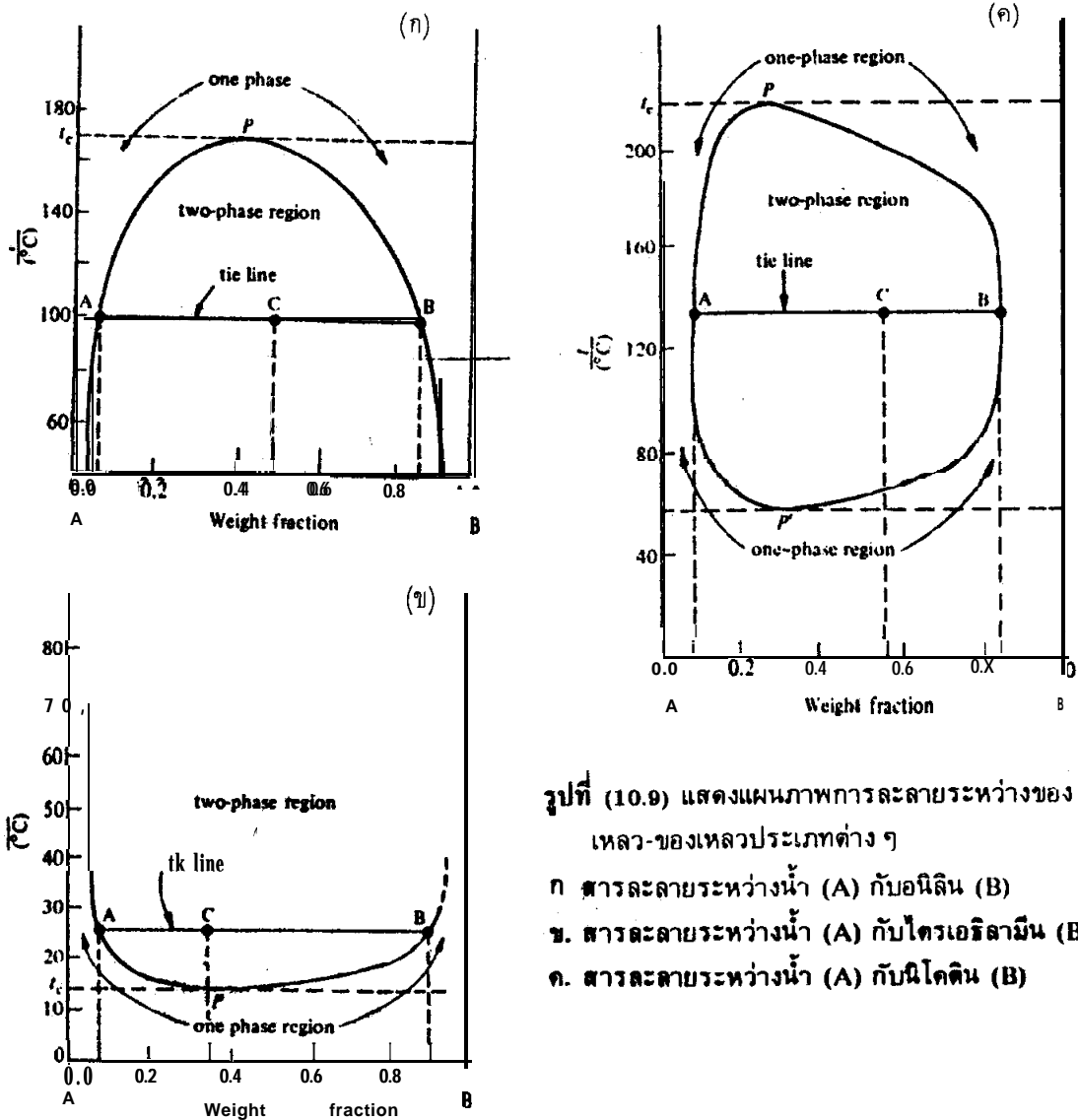
ในรูป (10.8) เส้นโค้งบน (แนวเส้น  $v v' v''$ ) หมายถึงเส้นควบแน่น (condensation curve) ซึ่งแสดงองค์ประกอบของของเหลว ส่วนเส้นโค้งล่าง (แนวเส้น  $l l' l''$ ) คือเส้นจุดเดือด (boiling point curve) จะแสดงองค์ประกอบของไอ เส้นโค้งทั้งสองจะไม่เป็นเส้นตรง

เมื่อเปรียบเทียบแผนภาพของรูป (10.7) กับรูป (10.8) สำหรับสารละลายชนิดเดียวกัน จะเห็นว่าเส้นโค้งจะกลับกัน ทั้งนี้เนื่องมาจากส่วนประกอบที่มีความดันไอสูงกว่า ย่อมจะเดือดได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า ทุกจุดในแผนภาพ  $T-x$  จะบ่งบอกสถานะของระบบ เช่น จุดใด ๆ ที่อยู่บริเวณเหนือเส้นควบแน่นขึ้นไป เราบอกได้ว่าระบบอยู่ในสถานะที่เป็นไอ ส่วนบริเวณใต้เส้นจุดเดือด ระบบจะเป็นของเหลว แต่ถ้าอยู่ในบริเวณระหว่างเส้นโค้งทั้งสองแล้ว ระบบจะอยู่ในสภาวะสมดุลระหว่างของเหลวกับไอ

พิจารณาสถานะของระบบเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเรื่อย ๆ ภายใต้ความดันคงที่ เช่น เริ่มที่จุด  $a$  ระบบจะเป็นของเหลว เมื่ออุณหภูมิของระบบเพิ่มขึ้นจนถึงจุด  $l$  ที่อุณหภูมิ  $T_1$  ณ ตำแหน่งนี้ของเหลวจะเริ่มกลายเป็นไอ (จุดเดือด) และมีองค์ประกอบ  $y$  ขณะที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้นถึงจุด  $a'$  องค์ประกอบในของเหลวจะเปลี่ยนตามแนวเส้น  $l l'$  ส่วนองค์ประกอบของไอจะเปลี่ยนตามแนวเส้น  $v v'$  ถ้าอุณหภูมียังเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนถึงจุด  $v''$  จะเป็นตำแหน่งที่ของเหลวหยุดสุดท้ายปรากฏอยู่ (หรือของเหลวหยุดแรกที่เกิดขึ้น เมื่ออุณหภูมิลดลงถึงจุด  $v''$  (จุดควบแน่น) ) และมีองค์ประกอบเป็น  $x''$  (จุด  $l''$ ) ส่วนที่จุด  $a''$  ระบบจะอยู่ในสถานะที่เป็นไอเพียงอย่างเดียว สำหรับค่า  $x$  และ  $y$  ในภูมิภาคต่าง ๆ จะคำนวณได้จากกฎสี่เวอร์

### 10.4.5 แผนภาพของเหลว-ของเหลว (Liquid-Liquid Diagrams)

จะกล่าวถึงการละลายของเหลวในของเหลว โดยพิจารณาจากค่า  $\Delta G_{\text{mix}}$  ของระบบ เช่น ในสารละลายอุดมคติ (ideal solution) ที่ประกอบด้วยของเหลวกับของเหลว จะได้  $\Delta G_{\text{mix}}$  มีค่าเป็นลบ แสดงว่าของเหลวทั้งสองจะผสมกันได้อย่างสมบูรณ์ (completely miscible) และมีวิฏภาคเดียว แต่ในสารละลายที่ไม่ใช่อุดมคติ (non-ideal solution) และมีการเบี่ยงเบนไปจากอุดมคติในทางบวกมากพอแล้ว เราจะได้  $\Delta G_{\text{mix}}$  มีค่าเป็นบวก ซึ่งจะทำให้ของเหลวทั้งสองผสมกันไม่ได้ (immiscibility) แยกออกเป็น 2 วิฏภาค หรืออาจผสมกันได้บางส่วน (partially miscible) เท่านั้น ตัวอย่างแผนภาพการละลายระหว่างของเหลว-ของเหลวประเภทต่าง ๆ ดังรูป (10.9)



รูปที่ (10.9) แสดงแผนภาพการละลายระหว่างของเหลว-ของเหลวประเภทต่าง ๆ

- ก. สารละลายระหว่างน้ำ (A) กับอนิลิน (B)
- ข. สารละลายระหว่างน้ำ (A) กับไตรเอทิลามีน (B)
- ค. สารละลายระหว่างน้ำ (A) กับนิโคติน (B)



พิจารณาการละลายในรูป (10.9 ก) เมื่อเติมอนิลิน (B) จำนวนน้อย ๆ ลงในน้ำ (A) ที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่งในช่วงแรกองค์ประกอบ B และ A จะผสมกันได้เป็นเนื้อเดียว (โดยมีน้ำ (A) เป็นตัวทำละลาย) ถ้าเติมอนิลินจำนวนมากขึ้นจนถึงจุด A' จะพบว่าของเหลวทั้งสองจะแยกออกเป็นสองชั้น โดยชั้นหนึ่งจะมีน้ำมาก อีกชั้นหนึ่งมีอนิลินมาก และองค์ประกอบของ B ที่จุด A' นี้ จะหมายถึงองค์ประกอบอิมตัวของ B ใน A ส่วนในช่วง A ถึง B' (หมายถึง ไทไลน์) สารละลายจะมี 2 วัฏภาค ซึ่งประกอบด้วยสารละลายคอนจูเกต (conjugate solutions) 2 ชนิดอยู่ร่วมกัน หากเติมอนิลินจนถึงจุด B' ที่จุดนี้จะบ่งถึงสารละลายอิมตัวของ A ใน B ถ้าเพิ่มอนิลินให้มากขึ้นอีก จะพบว่าสารละลายจะกลับมารวมเป็นเนื้อเดียวกันอีกครั้ง โดยมีอนิลิน (B) เป็นตัวทำละลาย

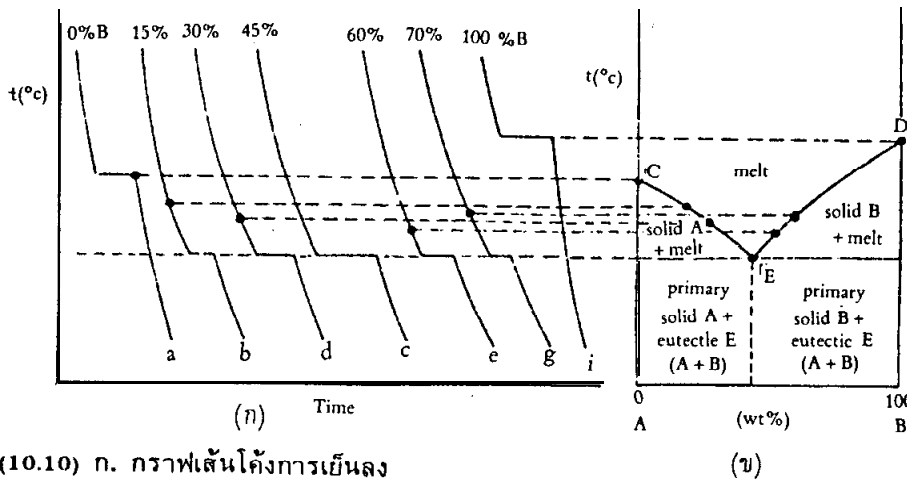
เมื่อสารละลายมีอุณหภูมิสูงขึ้น จะพบว่าไทไลน์จะสั้นเข้า ซึ่งจะทำให้ของเหลวทั้งสองผสมกันได้ในส่วนต่าง ๆ เพิ่มมากขึ้น ถ้าอุณหภูมิของสารละลายเพิ่มขึ้นจนถึง  $t_c$  ที่จุด P จะเป็นอุณหภูมิสุดท้ายที่สารละลายมี 2 วัฏภาค เราเรียกอุณหภูมิ  $t_c$  นี้ว่า อุณหภูมิสารละลายวิกฤต (critical solution temperature) หรืออุณหภูมิคอนโซลุต (consolute temperature) และการละลายของน้ำกับอนิลิน จะแสดงอุณหภูมิอัปเปอร์คอนโซลุต (upper consolute temperature) เพราะสารละลายที่มีอุณหภูมิสูงกว่า  $t_c$  ขึ้นไปจะผสมกันได้เป็นเนื้อเดียวกันทุกสัดส่วน

ส่วนรูป (10.9 ข) แผนภาพการละลายของน้ำกับไตรเอทิลามีน จะแสดงอุณหภูมิโลเวอร์คอนโซลุต (lower consolute temperature) ซึ่งการผสมกันของของเหลวจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิลดลง และที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิโลเวอร์คอนโซลุต ของเหลวทั้งสองจะผสมกันเป็นเนื้อเดียวกันได้ทุกสัดส่วน

สำหรับรูป (10.ค) เป็นแผนภาพการละลายของน้ำกับนิโคติน ซึ่งจะแสดงทั้งอุณหภูมิโลเวอร์คอนโซลุตและอุณหภูมิอัปเปอร์คอนโซลุต

#### 10.4.6 แผนภาพของแข็ง-ของเหลว (Solid-Liquid Diagrams)

พิจารณาแผนภาพอย่างง่ายของระบบที่มี 2 ส่วนประกอบ (component) ซึ่งมีวัฏภาคของแข็งและของเหลวเท่านั้น โดยที่ส่วนประกอบทั้งสองผสมกันได้สมบูรณ์อยู่ในสภาวะของเหลว แต่ผสมกันไม่ได้ในสภาวะของแข็ง ดังนั้นสารที่มีอุณหภูมิของจุดแข็งตัวสูงกว่าจะตกผลึกแยกออกมา ก่อน ในขณะที่สารละลายยังคงเย็นลงอย่างช้า ๆ ดังแผนภาพในรูป (10.10) ซึ่งจะแสดงเส้นโค้งการเย็นลง (cooling curve) ของสารละลายที่มีองค์ประกอบต่าง ๆ กัน แล้วนำมาสร้างแผนภาพวัฏภาคที่แสดงสมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลว



รูปที่ (10.10) ก. กราฟเส้นโค้งการเย็นลง

ข. แผนภาพวัฏภาคที่แสดงสมดุลระหว่างของแข็ง-ของเหลว (สารไม่ผสมกันในวัฏภาคของแข็ง) ในหน่วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

เมื่อพิจารณาเส้นโค้งของการเย็นลงของสารบริสุทธิ์ A และ B (กราฟเส้น a และ f) จะพบว่า สารบริสุทธิ์ A จะแข็งตัวเป็นผลึกที่อุณหภูมิต่ำกว่าสารบริสุทธิ์ B ซึ่งการเย็นลงของสารบริสุทธิ์จะลดลงด้วยอัตราเร็วที่ขึ้นอยู่กับความจุความร้อนของสาร จนถึงอุณหภูมิต่ำที่สารเริ่มแข็งตัว (จุดเยือกแข็ง) ในช่วงนี้อุณหภูมิจะคงที่จนของเหลวแข็งตัวหมดพร้อมทั้งคายความร้อนแฝงออกมา จากนั้นอุณหภูมียังคงลดลงอีกเนื่องมาจากการเย็นลงของของแข็ง

ในกรณีของสารละลาย เมื่อเติมสารบริสุทธิ์ B (ของเหลว) ลงในสารบริสุทธิ์ A (ของเหลว) จะได้สารละลายที่มีเส้นโค้งการเย็นลงที่แตกต่างไปจากสารบริสุทธิ์ ดังกราฟ b, d, e และ g ซึ่งเป็นเส้นโค้งการเย็นลงของสารละลายที่มีองค์ประกอบต่าง ๆ กัน เมื่อสารละลาย (ของเหลว) ต่าง ๆ เย็นลงเรื่อย ๆ จนถึงอุณหภูมิต่ำ (ที่จุดวงกลมดำในเส้นโค้งการเย็นลง) สารตัวหนึ่งจะแข็งตัวเป็นผลึกออกมา ในขณะที่สารละลายยังเย็นลงอย่างช้า ๆ (เพราะมีการคายความร้อนแฝงของการแข็งตัวของสารที่ตกผลึกออกมาก่อน) จนถึงช่วงหนึ่งที่อุณหภูมิมิเริ่มคงที่ เรียกว่า อุณหภูมิยูเทคติก (eutectic temperature) ซึ่งสารอีกตัวจะแข็งตัวหมด ช่วงที่อุณหภูมิมิเริ่มคงที่เรียกว่าการหยุดยูเทคติก (eutectic halt) จากนั้นอุณหภูมิต่ำของสารผสมจะลดลงอีกด้วยอัตราเร็วค่าหนึ่ง ซึ่งเป็นการเย็นตัวของสารทั้งสอง (ของแข็ง) ที่อยู่ร่วมกัน จากการพิจารณากราฟ b, d จะพบว่าสาร A จะแข็งตัวตกผลึกออกมาก่อน ส่วนกราฟ e, g สาร B จะตกผลึกก่อนสาร A กราฟที่น่าสนใจอีกกราฟหนึ่งคือกราฟ c (ประกอบด้วย 45% B) จะพบว่า การเย็นลงของสารละลายมีลักษณะคล้ายคลึงกับสารบริสุทธิ์คือ สาร A และ B จะแข็งตัวพร้อมกันที่อุณหภูมิยูเทคติก ( $t_e$ ) และเรียกสารละลายที่มีองค์ประกอบดังกล่าว (45% B) ว่าของผสมยูเทคติก (eutectic mixture)

### 10.5 แผนภาพวัฏภาคสำหรับระบบที่มีสามส่วนประกอบ (Phase Diagram for Three-Component Systems)

สำหรับระบบที่ประกอบด้วยสามส่วนประกอบ จะมีองศาของควมอิสระดังนี้

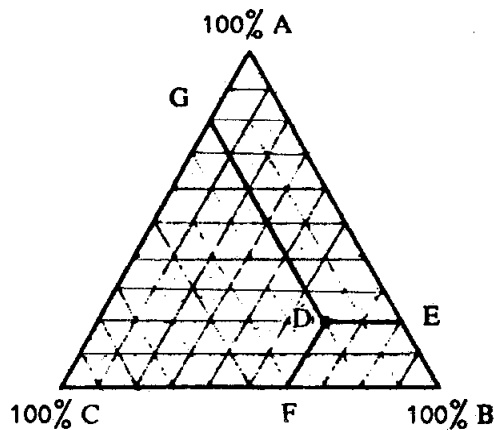
จากกฎวัฏภาค  $F = C - P + 2$

เนื่องจาก  $C = 3$

$\therefore F = 5 - P$  .....(10.29)

ถ้าระบบมีวัฏภาคเดียว ( $P = 1$ ) จะได้  $F = 4$  แสดงว่าระบบถูกระบุด้วยตัวแปรอินเทนซีฟ 4 ตัว คือ อุณหภูมิ ความดัน เศษส่วนโมลของส่วนประกอบตัวที่ 1 ( $x_1$ ) และตัวที่ 2 ( $x_2$ ) สำหรับเศษส่วนโมลของส่วนประกอบตัวที่ 3 ( $x_3$ ) จะถูกกำหนดตามไปด้วย เพราะ  $x_1 + x_2 + x_3 = 1$

โดยทั่วไปจะกำหนดให้ระบบอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันคงที่ ดังนั้นองศาของควมอิสระของระบบจะเปลี่ยนจากสมการ (10.29) มาเป็น  $F = 3 - P$  ในกรณีนี้ระบบจะมีองศาของควมอิสระได้สูงสุดเท่ากับ 2 แสดงว่าส่วนประกอบทั้งสามสามารถละลายอยู่เป็นเนื้อเดียวกัน ( $P=1$ ) ซึ่งสามารถเขียนเป็นกราฟของสามเหลี่ยมด้านเท่าในระนาบเดียวได้ โดยจะแสดงความสัมพันธ์ของส่วนประกอบทั้งสามในรูปเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ดังรูป (10.11)

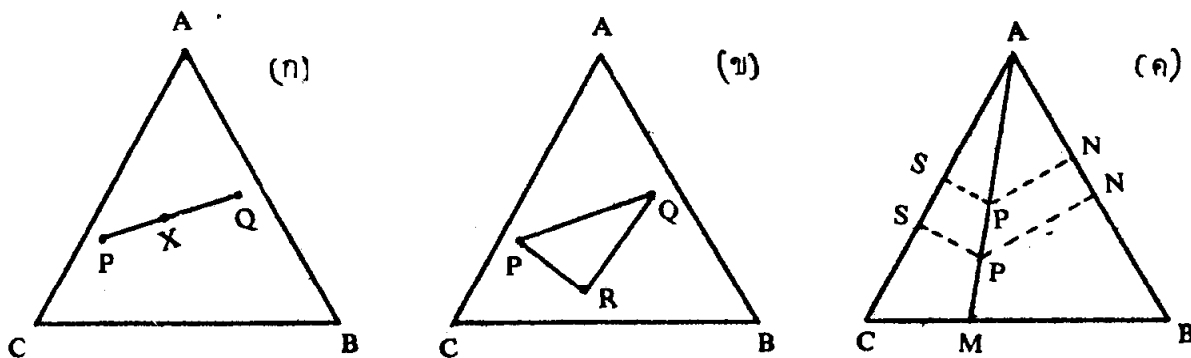


รูปที่ (10.11) แผนภาพแสดงองค์ประกอบของส่วนประกอบทั้งสามในสามเหลี่ยมด้านเท่า

จากรูป (10.11) แสดงแผนภาพสามเหลี่ยมด้านเท่าของระบบที่ประกอบด้วยส่วนประกอบ A, B และ C ที่มีมวลของสามเหลี่ยมซึ่งจะแทนค่า 100% A, 100% B และ 100% C ตามลำดับ เส้นที่ลากขนานกับฐานที่ปิดด้านทั้งสองของมุมยอดใด จะบ่งถึงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของส่วนประกอบที่มีมุมยอดนั้น จุดต่าง ๆ ที่อยู่ภายในสามเหลี่ยมด้านเท่าจะบ่งให้ทราบว่าระบบมี 3 ส่วนประกอบ เช่น ที่จุด

D ระบบจะประกอบด้วย 20% A (ลากเส้น DE ขนานกับฐาน BC 60% B (ลากเส้น DF ขนานกับ AC) และ 20% C (ลากเส้น DG ขนานกับ AB) นอกจากนี้ผลรวมความยาวของเส้นที่ลากจากจุดนี้ให้ขนานกับด้านทั้งสามของสามเหลี่ยมจะเท่ากับความยาวด้านหนึ่งของสามเหลี่ยมคือ  $DE + DF + DG = AB$

นอกจากนี้แผนภาพสามเหลี่ยมยังมีสมบัติสำคัญที่จะกล่าวถึงอีก โดยพิจารณาจากรูป (10.12)



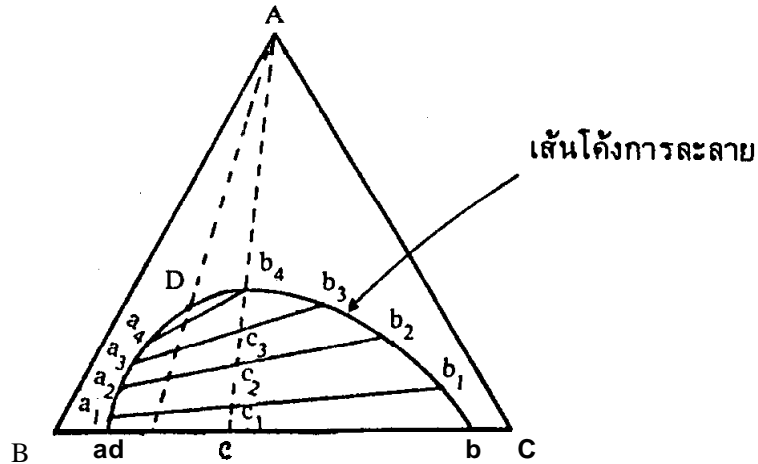
รูปที่ (10.12) แสดงสมบัติของแผนภาพสามเหลี่ยม

จากรูป (10.12 ก) ถ้าพิจารณา 2 ระบบ ณ จุด P และ Q ที่ต่างประกอบด้วยส่วนประกอบ A, B และ C เมื่อนำระบบทั้งสองมาผสมกัน จะได้ของผสมที่มีองค์ประกอบอยู่บนเส้น PQ ที่จุด X สำหรับรูป (10.12 ข) เมื่อนำ 3 ระบบ ที่จุด P, Q และ R มาผสมกัน จะได้ของผสมที่มีองค์ประกอบอยู่ภายในสามเหลี่ยม PQR

สมบัติที่สำคัญอีกข้อหนึ่งพิจารณาได้จากรูป (10.12 ค) คือลากเส้นจากจุดยอดของสามเหลี่ยมไปยังด้านตรงข้าม เช่น ลากเส้น AM จะพบว่า เมื่อเติมส่วนประกอบ A ลงไปตามแนวเส้น AM จะได้อัตราส่วนของส่วนประกอบ C และส่วนประกอบ B มีค่าคงที่เสมอซึ่งพิสูจน์ได้จากการพิจารณาจุด P และ P' บนเส้น AM โดยใช้หลักของสามเหลี่ยมคล้ายมาพิจารณาจะมีความสัมพันธ์ดังนี้

$$\begin{aligned} \frac{PS}{P'S'} &= \frac{AP}{AP'} \\ \text{และ} \quad \frac{PN}{P'N'} &= \frac{AP}{AP'} \\ \frac{PS}{P'S'} &= \frac{PN}{P'N'} \\ \text{หรือ} \quad \frac{PS}{PN} &= \frac{P'S'}{P'N'} \end{aligned}$$

สำหรับระบบที่มีส่วนประกอบทั้งสามเป็นของเหลว เช่น ส่วนประกอบ A,B และ C โดยที่ส่วนประกอบ A สามารถผสมได้ทั้ง B และ C ทุกอัตราส่วน แต่ B และ C ผสมได้บางส่วนเท่านั้น เมื่อพิจารณาส่วนผสม B และ C ในช่วงที่ผสมกันได้หลาย ๆ สัดส่วนจะได้เส้นโค้งที่เรียกว่าเส้นโค้งการละลาย (solubility curve) ดังรูป (10.13)



รูปที่ (10.13) ระบบที่มีส่วนประกอบ ทั้งสามเป็นของเหลวและมี 1 คู่ผสมกันได้บางส่วน

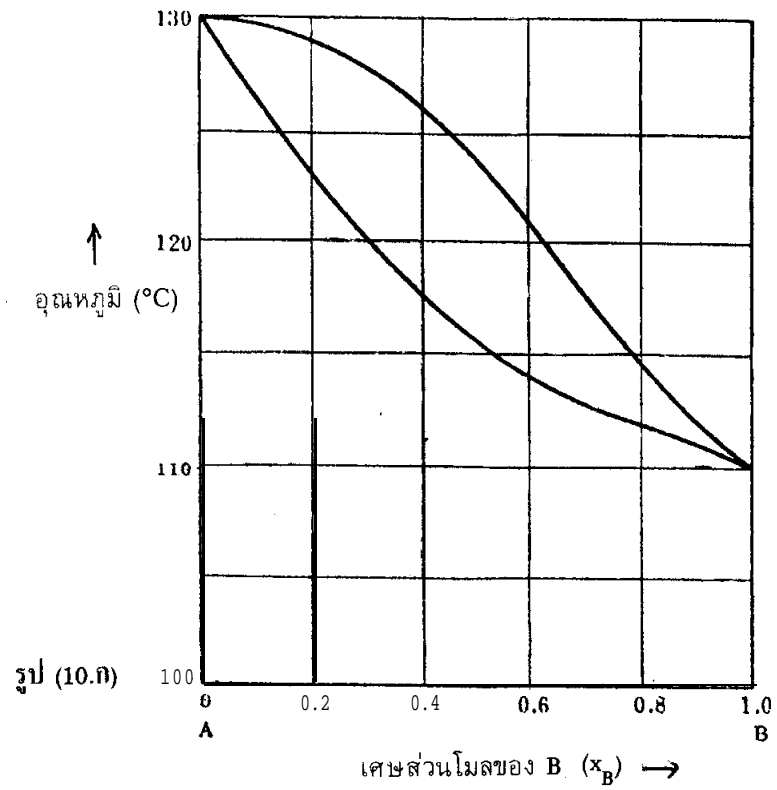
ที่จุด a และ b แสดงถึงช่วงของส่วนประกอบ BC ที่เป็นสารละลายคอนจูเกตไม่มี A อยู่ด้วย เมื่อพิจารณาที่จุด c ระบบจะประกอบด้วย 2 วัฏภาค คือ C อยู่ในวัฏภาค B เท่ากับ a และ B อยู่ในวัฏภาค C เท่ากับ b โดยไม่มี A อยู่ในวัฏภาคทั้งสอง ถ้าเติม A ลงไป ระบบจะมีองค์ประกอบเลื่อนตามแนวเส้น cA เช่นเติม A จนถึงจุด  $c_1$  ระบบจะประกอบด้วย 2 วัฏภาคและมีองค์ประกอบอยู่ที่  $a_1$  และ  $b_1$  ตามลำดับ เส้น  $a_1 b_1$  ที่ลากผ่านจุด  $c_1$  จะแบ่งถึงองค์ประกอบของวัฏภาคทั้งสอง (คือ วัฏภาค B และ C) อยู่ในสภาวะสมดุล เรียกเส้นตรง  $a_1 b_1$  นี้ว่าไทไลน์ (tie line) ในทำนองเดียวกันองค์ประกอบของวัฏภาคทั้งสองจะเปลี่ยนไปเป็น  $a_2, a_3$  และ  $b_2, b_3$  โดยมีองค์ประกอบของระบบเป็น  $c_2$  และ  $c_3$  ตามลำดับ เมื่อเติม A จนถึงจุด  $b_4$  แล้ว วัฏภาคทั้งสองจะเปลี่ยนไปเป็นสารละลายเดี่ยว (single solution) ที่ประกอบด้วยส่วนประกอบทั้งสาม เหนือจุด  $b_4$  ขึ้นไปส่วนประกอบทั้งสามจะผสมกันเป็นเนื้อเดียวกัน ที่จุด  $b_4$  นี้ถ้าเติมส่วนประกอบ B ตามไทไลน์จนถึงจุด  $a_4$  แล้ว ระบบจะมีส่วนประกอบทั้งสามผสมกันอยู่เป็นเนื้อเดียวในวัฏภาคของ B เพียงอย่างเดียว

เนื่องจาก A ละลายใน B และ C ได้ไม่เท่ากัน เพราะฉะนั้นไทไลน์  $a_1 c_1 b_1$  และเส้นอื่น ๆ จึงไม่ขนานกับเส้น ab จุดที่มีองค์ประกอบของวัฏภาคทั้งสองเหมือนกันและผสมเป็นเนื้อเดียวกัน จะมีเพียงจุดเดียวและไม่อยู่ในตำแหน่งสูงสุดของเส้นโค้ง จุดที่กล่าวถึงคือจุด D เรียกจุดนี้ว่า จุด

วิกฤตไอโซเทอร์มัลหรือจุดเพลต (isothermal critical point หรือ plait point) จากที่กล่าวมาในตอนต้น บ่งบอกได้ว่าภายใต้เส้นโค้งการละลาย (aDb) ระบบจะมี 2 ภูมิภาคแยกออกจากกันที่องค์ประกอบต่าง ๆ บริเวณเหนือเส้นโค้งภายในสามเหลี่ยม (ABC) ส่วนประกอบทั้งสามจะผสมกันได้เป็นเนื้อเดียวกัน (ภูมิภาคเดียว) ตัวอย่างของระบบ (A-B-C) ที่กล่าวมา เช่น กรดอะซิติก-คลอโรฟอร์ม-น้ำ, อะซิโตน-น้ำ-ฟีนอล, เอธิลอัลกอฮอล์-เบนซีน-น้ำ

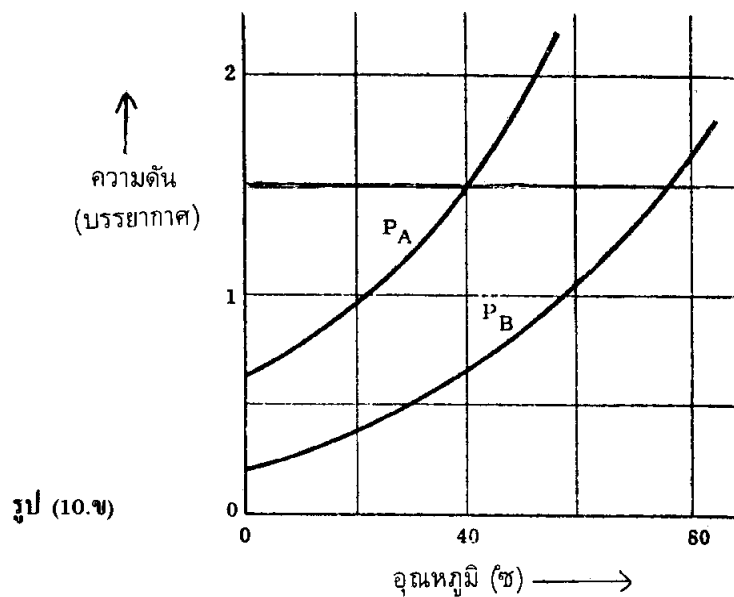
## แบบฝึกหัดบทที่ 10

- 10.1 จงหาองค์ประกอบของมวลของสารพร้อมทั้งระบุตัวแปรให้สอดคล้องกับระบบต่อไปนี้
- ก. น้ำอยู่สมดุลกับไอน้ำที่ความดัน 1 บรรยากาศ
  - ข. น้ำอยู่สมดุลกับไอน้ำ
  - ค. ไอโอดีน ( $I_2$ ) กระจายอยู่ระหว่างชั้นน้ำกับคาร์บอนเตตระคลอไรด์ ( $CCl_4$ ) ที่ความดัน 1 บรรยากาศโดยไม่มี  $I_2$  (ของแข็ง) อยู่ด้วย
  - ง. สารละลายของ  $H_2SO_4$  ในน้ำ ซึ่งสมดุลกับของแข็งผลึก  $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$  ที่ความดัน 1 บรรยากาศ
- 10.2 สารละลายอุดมคติซึ่งประกอบด้วยเบนซีนและทอลูอิน กำหนดให้ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส มี  $P^\circ_{\text{toluene}}$  เท่ากับ 32.06 มม. และ  $P^\circ_{\text{benzene}}$  เท่ากับ 103.01 มม. จงคำนวณ
- ก. ความดันไอของสารละลายที่มีเศษส่วนโมลของทอลูอินเท่ากับ 0.60
  - ข. เศษส่วนโมลของทอลูอินในสถานะที่เป็นไอสำหรับองค์ประกอบของของเหลวนี้
- 10.3 เมื่อ A และ B รวมกันเป็นสารละลายอุดมคติ ที่อุณหภูมิ 50°C จะให้ความดันไอบริสุทธิ์ของ A มีค่าเท่ากับครึ่งหนึ่งของ B ถ้าสารละลายดังกล่าวประกอบด้วย 0.2 โมลของ A และ 0.8 โมลของ B ซึ่งมีจุดเดือดปกติที่ 50°C จงคำนวณความดันไอบริสุทธิ์ของ A และ B ที่ 50°C
- 10.4 สารละลายชนิดหนึ่งประกอบด้วย 25.3 โมล% เบนซีน และ 74.7 โมล% ทอลูอิน ซึ่งเดือดที่ 100°C ภายใต้ความดัน 1 บรรยากาศ ของเหลวที่ได้จากการควบแน่นของไอนี้จะเดือดอีกครั้งที่ 94.8°C จงคำนวณองค์ประกอบในของเหลวนี้ กำหนดให้ความดันไอของเบนซีนบริสุทธิ์มีค่าเท่ากับ 1357 ทอร์รี่ ที่ 100°C และ 1108 ทอร์รี่ที่ 94.8°C ให้ถือว่าสารละลายและไอนี้มีพฤติกรรมแบบอุดมคติ
- 10.5 จากแผนภาพสำหรับของเหลว 2 ชนิดคือ A และ B ดังรูป (10.ก) ในภาชนะเปิดที่บรรจุสารละลายที่มีเศษส่วนโมลของ B เท่ากับ 0.4 เมื่อเดือดกลายเป็นไอจะได้เศษส่วนโมลของ B (ไอ) เท่ากับ 0.4 จงแสดงบนกราฟพร้อมทั้งระบุค่าโดยประมาณจากคำถามต่อไปนี้
- ก. อุณหภูมิที่ตำแหน่งสารละลายเริ่มเดือด
  - ข. องค์ประกอบของไอ B ที่เริ่มเดือด
  - ค. จุดเดือดเมื่อไอของ B มีองค์ประกอบเท่ากับ 0.4
  - ง. องค์ประกอบของของเหลวหยดสุดท้าย



- 10.6 จากรูป (10.ข) ซึ่งพล็อตระหว่างความดันและอุณหภูมิ จงคำนวณจุดเดือดปกติของ
- ของเหลวบริสุทธิ์ A และ B
  - สารละลายที่มีเศษส่วนโมลของ A เท่ากับ 0.25
  - สารละลายที่มีเศษส่วนโมลของ A เท่ากับ 0.75
- กำหนดให้สารละลายในข้อ (ข) และ (ค) เป็นสารละลายอุดมคติ





รูป (10.๗)

10.7 จากการศึกษาการละลายในระบบที่ประกอบด้วย เอธิลแอลกอฮอล์ เบนซีนและน้ำ ที่ อุณหภูมิ 25° ซ จะได้ข้อมูลดังนี้

ทดลองครั้งที่	ชั้นบน (% โดยน้ำหนัก)			ชั้นล่าง (% โดยน้ำหนัก)		
	เอธิลแอลกอฮอล์	เบนซีน	น้ำ	เอธิลแอลกอฮอล์	เบนซีน	น้ำ
1	1.61	97.14	1.25	28.07	0.10	71.83
2	8.55	88.63	2.82	48.09	6.91	45.00
3	12.77	83.92	3.81	51.54	15.84	32.62
4	19.14	75.48	5.38	46.80	31.64	21.56
5	22.34	72.49	5.17	45.49	35.49	18.99
6	25.85	67.94	6.31	41.79	44.71	13.50

จากข้อมูลที่โจทย์กำหนดมาให้

ก. แสดงแผนภาพของการละลายในระบบ เอธิลแอลกอฮอล์-เบนซีน-น้ำ

ข. ลากไทไลน์ในแต่ละการทดลอง